

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020010089464 A
(43)Date of publication of application: 06.10.2001

(21)Application number:	1020017006176	(71)Applicant:	AZ ELECTRONIC MATERIALS (JAPAN) K.K.
(22)Date of filing:	16.05.2001	(72)Inventor:	PADMANABAN MUNIRATHNA DAMMEL RALPH R. FICNER STANLEY A. OBERLANDER JOSEPH E. SAGAN JOHN P.
(30)Priority:	18.11.1998 US1998 195057		

(51)Int. Cl. G03F 7/004

(54) ANTIREFLECTIVE COMPOSITION FOR A DEEP ULTRAVIOLET PHOTORESIST

(57) Abstract:

The present invention relates to a novel antireflecting coating composition, where the composition comprises a polymer, thermal acid generator and a solvent composition. The invention further comprises processes for the use of such a composition in photolithography. The composition strongly absorbs radiation ranging from about 130 nm (nanometer) to about 250 nm.

copyright KIPO & WIPO 2007

Legal Status

Date of request for an examination (20040614)
Notification date of refusal decision ()
Final disposal of an application (registration)
Date of final disposal of an application (20060719)
Patent registration number (1006136720000)
Date of registration (20060810)
Number of opposition against the grant of a patent ()
Date of opposition against the grant of a patent ()
Number of trial against decision to refuse ()
Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. 7
G03F 7/004

(11) 공개번호 특2001 - 0089464
(43) 공개일자 2001년10월06일

(21) 출원번호	10 - 2001 - 7006176		
(22) 출원일자	2001년05월16일		
본원문 제출일자	2001년05월16일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/08571	(87) 국제공개번호	WO 2000/29906
(86) 국제출원출원일자	1999년11월09일	(87) 국제공개일자	2000년05월25일

(81) 지정국 국내특허 : 중국, 일본, 대한민국, 싱가포르,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아
일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 09/195,057 1998년11월18일 미국(US)

(71) 출원인 클라리언트 인터내셔널 리미티드
 테머 얀, 당코 제니아 페,
 스위스 제하 -4132 무텐즈 1 로타우스슈트라제 61

(72) 발명자 파드마나반무니라소나
 미국뉴저지주08822플레밍튼살렘코트104
 덤멜랄프알
 미국뉴저지주08822플레밍튼캠바이레인8
 피크너스텔리에이
 미국켄설베니아주18017베들레헬터모시드라이브386
 오버랜더조셉이
 미국뉴저지주08865필립스버그웍스포드코트31
 세이건존피
 미국뉴저지주07825블레이스타운모트로드79

(74) 대리인 김전희
 김승호
 김태홍

심사청구 : 없음

(54) 원자의선 포토레지스트용 반사 방지 조성물

요약

본 발명은 신규 반사 방지 코팅 조성물에 관한 것으로서, 상기 조성물은 중합체, 열적 산 발생체 또는 용매 조성물을 포함한다. 본 발명은 광학적 인쇄술에 이러한 조성물을 사용하는 방법을 더 포함한다. 조성물은 약 130 nm(나노미터) 내지 약 250 nm 범위의 방사선을 강하게 흡수한다.

명세서

기술분야

본 발명은 신규 반사 방지 코팅 조성물과, 이 신규 반사 방지 코팅 조성물의 박층을 반사 기관과 포토레지스트 코팅물 사이에 형성시킴으로써 상기 코팅 조성물을 이미지 가공에 사용하는 방법에 관한 것이다. 이러한 조성물은 광학적 인쇄술에 의한 반도체 장비, 특히 원자외선에 노출을 요하는 장비의 제작에 특히 유용하다.

배경 기술

포토레지스트 조성물은, 가령 컴퓨터 칩 및 집적 회로 조립시 소형 전자 성분을 제조하는 마이크로 석판 인쇄술 공정에 사용된다. 일반적으로, 이들 공정에서 포토레지스트 조성물의 코팅 박막은, 먼저 집적 회로를 제조하는 데 사용되는 기판재(예, 규소 웨이퍼)에 적용된다. 이후, 코팅 기관을 소성하여 포토레지스트 조성물내의 임의의 용매를 증발시켜서 코팅물을 기판상에 고정시킨다. 그 다음, 이 기관의 소성된 코팅면을 방사선에 이미지 방식으로 노출시킨다.

이러한 방사선 노출은 코팅면의 노출 영역에 화학적 변형을 초래한다. 가시광선, 자외선(UV), 전자빔 및 X-레이 방사선 에너지는 마이크로 석판 인쇄술 공정에 현재 통용되는 방사선 형태이다. 이러한 이미지 방식 노출 후, 코팅 기관을 현상액으로 처리하여 포토레지스트의 방사선 노출 영역 또는 비노출 영역을 용해시켜서 제거한다.

반도체 장비의 소형화 추세로 인하여 더 단파장인 방사선에 민감한 새로운 포토레지스트를 사용하게 되었고, 이러한 소형화에 수반되는 어려움을 극복하고자 복잡한 다단 시스템을 사용하게 되었다.

고해상도의 화학적으로 증폭된 원자외선(100~300 nm) 포지티브형 및 네가티브형 포토레지스트는 0.25 μm 이하의 기하학 구조를 갖는 이미지를 패턴화하는 데 사용된다. 소형화를 상당히 진전시킨 2가지 주요 원자외선(uv) 노출 기술은, 248 nm 및 193 nm의 방사선을 방출하는 레이저들이다. 이러한 포토레지스트의 예는 본 명세서에 참고로 인용한 특허[미국 특허 제4,491,628호, 미국 특허 제5,350,660호, 유럽 특허 제794458호 및 영국 특허 제2320718호]에 제 공된다. 248 nm용 포토레지스트는 전형적으로 치환 폴리히드록시스티렌 및 이것의 공중합체를 주성분으로 하였다. 다른 한편, 193 nm 노출용 포토레지스트는 비방향족 중합체를 요하는데, 이것은 방향족 화합물들이 이 파장에서 불투명하기 때문이다. 일반적으로, 알리시클릭 탄화수소를 중합체내에 도입하여, 방향족이 존재하지 않으므로써 손상된 예정 내성을 되돌려 놓는다. 또한, 단파장에서의 기관 반사는 포토레지스트의 석판 인쇄 성능에 더욱 더 유해하다. 그러므로, 이들 파장에서 반사 방지 코팅물은 중요하다.

고흡수성 반사 방지 코팅물을 광학적 인쇄술에 사용하는 방법이 고반사 기관의 역반사광으로부터 기인하는 문제점을 줄이는 간단한 접근법이다. 역반사의 2가지 주요 단점은 박필름 간섭 효과 및 반사 노칭이다. 박필름 간섭, 즉 경유파는 레지스트의 두께가 변화에 따라 레지스트 필름내 전체 광세기의 변화에 의해 초래되는 인계 라인 폭 치수를 변화시킨다. 포토레지스트 필름을 통해 빛을 산란시키는 지세 형상을 포함하는 기관상에 포토레지스트를 패턴화시키는 경우에 반사 노칭이 심해져서 결국에는 라인 폭을 변화시키고, 극단적인 경우에는 포토레지스트가 완전 소실된 영역을 형성한다.

종래에는 염색된 포토레지스트를 사용하여 이들 반사 문제를 해결하였다. 그러나, 염색된 레지스트는 단지 기관에서 나온 반사를 감소시키는 하지만, 이것을 실질적으로 제거하지는 못하는 것으로 알려져 있다.

또한, 염색된 포토레지스트는 염료의 승화 가능성 및 레지스트 필름내 염료의 비상화성(非相和性)과 더불어, 포토레지스트의 석판 인쇄 성능을 저하시킨다.

라인 폭 변화를 더 감소시키거나 또는 제거시켜야 하는 경우, 바닥 반사 방지 코팅물(B.A.R.C.)의 사용이 반사를 제거하는 최적의 해결책을 제공한다. 바닥 반사 방지 코팅물은 포토레지스트로 코팅하기 전에, 그리고 노출하기 전에 기판에 적용된다. 레지스트는 이미지 방식으로 노출되어 현상된다. 이후, 노출 영역내 반사 방지 코팅물을 전형적으로 산소 플라즈마에서 에칭하여, 레지스트 패턴을 기판에 이전시킨다. 에칭 과정동안 레지스트 필름의 과도한 손실없이 반사 방지 필름이 에칭되도록, 반사 방지 필름의 에칭 속도는 포토레지스트에 비해 비교적 빨라야 한다. 두꺼운 형태의 반사 방지 코팅물은 TiN, TiON, TiW 및 스페인 유기 중합체와 같은 필름을 30 nm 범위로 포함하는데, 이것은 다음 문헌[C. Nolscher 등, Proc SPIE, vol. 1086, p 242 (1989); K. Bather, H. Schreiber, Thin solid films, 200, 93, (1991); G. Czech 등, Microelectronic Engineering, 21, p 51, (1993)]에 개시되어 있다. 무기 B.A.R.C.는 필름 두께의 정밀 제어, 필름의 균일성, 특정 증착 장비, 레지스트 코팅 전의 복잡한 집착 축진법, 개별 건조 에칭 패턴 이전 단계, 및 세거용 건조 에칭을 요구한다.

유기 B.A.R.C.가 더 바람직하며, 열료를 중합체 코팅물에 첨가함으로써 배합된다(Proc. SPIE, Vol., 1086 (1989), p 106). 이러한 열료 배합 코팅물의 문제점으로는 (1) 스핀 코팅 과정 동안 중합체와 열료 성분의 분리, (2) 레지스트 용매로의 열료 스트리핑, 및 (3) 조성 과정에서 레지스트내로의 열 확산을 들 수 있다. 모든 이러한 효과는 포토레지스트의 특성을 저하시키므로 바람직한 조성이 아니다.

광흡수성 필름 형성 중합체가 또 다른 선택 사항이다. 중합체 유기 반사 방지 코팅물은 유럽 특허 제583,205호에 기술된 바와 같이 당기술 분야에 공지되어 있고, 이것은 본 명세서에서 참고로 인용한다. 그러나, 유럽 특허 제583,205호에 개시된 바와 같은 반사 방지 필름은 유기 용매(예, 시클로헥산은 및 시클로펜타논)로부터 제조된다. 이러한 유기 용매로 작업시 잠재 위험은 미국 특허 제5,652,317호에 개시된 것과 같이 반사 방지 코팅 조성물을 현상시키는 것인데, 이때 반사 방지 코팅물의 고형 성분은 가용성이고, 독성 위험이 더 적은 용매로부터 스핀 주조될 수 있다. 특히, 반도체 업계에 공지되어 있는 바람직한 저독성 용매는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME) 및 에틸 락테이트(EL)이다. 바람직한 저독성 용매에 녹는 반사 방지 코팅물을 사용하는 또 다른 장점은 동일한 이들 용매를 사용하여 반사 방지 코팅물의 가장자리 비드를 제거할 수 있고, 또한 이들 용매는 포토레지스트 및 포토레지스트 가공에 사용되기 때문에 추가적인 위험성 또는 장치 비용을 발생시키지 않는다는 것이다. 실험 기술에 개시된 방법의 중합체는 발색단이 중합체의 주사슬에 현수되고, 전형적으로 방향족인 발색단이 436 nm, 365 nm 및 248 nm과 같은 파장(포토레지스트가 노출되는 파장임)에서 흡수하는 중합체로 구성된다. 이들 중합체를 193 nm에 민감한 포토레지스트용 반사 방지 코팅물로서 사용하면 비효율적인 것으로 밝혀졌다. 이러한 반사 방지 중합체는 사실상 고도로 방향족성이고, 너무 반사적이어서 흡수체보다는 반사체 역할을 하는 것으로 생각된다. 추가적으로, 고도로 방향족성인 이들 중합체는 193 nm 노출에 사용되는 새로운 형태의 비방향족 포토레지스트에 비해 건조 에칭속도가 너무 느려서, 이미지 및 에칭에 비효율적이다. 반사 방지 코팅물의 건조 에칭 속도가 반사 방지 코팅물의 상부에 코팅되는 포토레지스트의 에칭속도와 유사하거나 또는 더 느린 경우, 포토레지스트 패턴은 손상되거나 또는 기판에 정확하게 이전될 수 없다.

유럽 특허 제542,008호에 개시된 반사 방지 조성물은 고도의 방향족 중합체(예, 노블락, 폴리비닐 페놀, 폴리비닐 페놀과 스티렌 또는 알파메틸스티렌의 공중합체 등)를 주성분으로 한다. 또한, 포토레지스트가 248 nm에 민감한 폴리비닐페놀 수지를 주성분으로 하는 경우, 상기 반사 방지 코팅물은 포토레지스트와 가요될 수 있어야 한다. 그러나, 반사 방지 필름 및 포토레지스트내 고도의 방향족성과, 노블락, 폴리비닐페놀 등의 저에칭 속도는 193 nm에서의 이미지 공정에 유해하다. 그러므로, 230 nm 이하의 노출에서 잘 작용하는 바닥 반사 방지 코팅물을 가질 필요가 있다.

본 발명의 신규 반사 방지 코팅물은 포토레지스트로부터 기판에 완전한 이미지를 이전할 수 있는 우수한 건조 에칭 특성과, 특히 193 nm에서 반사 노칭 및 라인 폭 변화 또는 정류파를 막는 우수한 흡수 특성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 또한, 실질적으로 반사 방지 코팅물과 포토레지스트 필름 사이의 상호 혼합이 존재하지 않는다. 또한, 반사 방지 코팅물은 우수한 용액 안정성을 가지고, 특히 우수한 코팅 특성을 갖는 막필름을 형성하는데, 후자는 선택 인쇄술에 특히 유리하다. 반사 방지 코팅물을 포토레지스트와 함께 이미지 공정 중에 사용하는 경우, 선행한 이미지가 얻어진다.

발명의 개요

본 발명은 포토레지스트와 함께 사용하기 적합한 신규 반사 방지 코팅 조성물에 관한 것으로서, 상기 조성물은 공중합체, 열적 산 발생제 및 용매 조성물을 포함한다. 또한, 본 발명은 이러한 조성물을 광학판 인쇄에 사용하는 방법을 포함한다. 상기 조성물은 약 130 nm(나노미터) 내지 약 250 nm 범위의 방사선을 강하게 흡수한다.

신규 조성물의 중합체는 하기 화학식 1의 구조를 갖는다:

화학식 1



상기 식 중,

X는 CO₂, O 또는 SO₂ 이고, n=0 또는 1이며, x는 정수이고, y는 0 또는 정수, n=0이면, y는 정수임)이며,

R은 수소, 할로젠, 니트로, 알킬(C₁ - C₄), 알콕시(C₁ - C₄) 또는 에스테르(C₁ - C₄)이고, m=1~4이며,

R₁ 내지 R₇ 은 독립적으로 수소, 할로젠, 알킬(C₁ - C₄), 알리시클릭, 알콕시(C₁ - C₄), 에스테르(C₁ - C₄), CO₂ (알킬)OH, CO₂ (알킬)COCH₂COCH₃이며, 또한 R₇ 과 R₆ 은 함께 포화 고리 또는 무수물을 형성한다.

중합체는 폴리(히드록시스티렌-메틸 메타크릴레이트), 폴리(히드록시페닐 메타크릴레이트-메틸 메타크릴레이트), 폴리(히드록시페닐 메타크릴레이트) 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.

열적 산 발생제는 90℃ 이상, 바람직하게는 150℃ 이상 및 더 바람직하게는 190℃ 이상에서 활성화된다.

신규 조성물의 용매는 유기 용매로서, 특히 저독성이고, 우수한 코팅 및 용해도 특성을 더 갖는 용매이다. 저독성을 갖는 것으로 알려져 있고, 또한 본 조성물의 고체 조성물을 용해시키는 데 유용한 유기 용매로는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 에틸 락테이트(EL) 및 2-헵타논이 바람직하지만, 다른 저독성 용매들도 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다.

또한, 본 발명은 신규 반사 방지 코팅 조성물 층과, 그 위에 비방향족 중합체, 광활성 화합물 및 포토레지스트 용매를 포함하는 포토레지스트 코팅물을 갖는 기판을 포함하는 제품에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 기판상에 이미지를 형성하는 방법을 포함한다. 기판을 본 발명의 반사 방지 코팅물의 필름으로 코팅한 후, 가열하여 임의의 잔류 용매를 제거하고 코팅물을 불용화시킨다. 이후, 포토레지스트 용액에서 얻은 필름을 반사 방지 코팅물의 상부에 형성시킨 후, 더 가열하여 실질적으로 포토레지스트 용매를 제거한다. 포토레지스트 필름(바람직하게는 193 nm에 민감한 비방향족 중합체를 포함함)은 마스크를 통해 이미지 방식으로 약 130 nm 내지 약 300 nm 범위의 자외선에 노출시키고, 알칼리 수성 현탁액에 처리하여 포토레지스트 패턴을 얻는다. 바람직하게는, 포토레지스트는 비방향족 중합체, 광활성 화합물 및 포토레지스트 용매를 포함한다. 현상 단계 전-후에 기판을 가열하여 양질의 이미지를 얻을 수 있다. 이후, 노출된 반사 방지 필름을 주로 산소 함유 플라즈마에서 에칭 마스크 역할을 하는 포토레지스트 패턴으로 건조 에칭할 수 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 신규 반사 방지 코팅 조성물에 관한 것으로서, 상기 조성물은 중합체, 가교제, 열적 산 발생제 및 용매 조성물을 포함한다. 또한, 본 발명은 이러한 조성물을 광석판 인체에 사용하는 방법을 포함한다. 신규 조성물의 중합체는 하기 화학식 1의 구조를 갖는다:

화학식 1



상기 식 중,

X는 CO₂, O 또는 SO₂ 이고, n=0 또는 1이며, x는 정수이고, y는 0 또는 정수(단, n=0이면, y는 정수임)이며,

R은 수소, 할로겐, 니트로, 알킬(C₁ - C₄), 알콕시(C₁ - C₄) 또는 에스테르(C₁ - C₄) 이고, m=1~4이며,

R₁ 내지 R₇ 은 독립적으로 수소, 할로겐, 알킬(C₁ - C₄), 알리시클릭기, 알콕시(C₁ - C₄), 에스테르(C₁ - C₄), CO₂(알킬)OH, CO₂(알킬)COCH₂COCH₃이며, 또한 R₇ 과 R₈ 은 함께 포화 고리 또는 무수물을 형성한다.

상기 중합체는 원자외선 영역, 특히 약 193 nm영역의 방사선을 흡수하는 데 특히 효과적이다.

본 발명의 중합체는 페놀계 단위만의 동중중합체일 수 있으며, X는 CO₂, O 또는 SO₂ 이고, n=1이며 y=0이다. 이러한 동중중합체의 예는 폴리(히드록시페닐 메타크릴레이트)이다. 본 발명은 중합체 주성분으로서 폴리히드록시스티렌 또는 노볼락을 배제한다.

또한, 본 발명의 중합체는 하기 화학식 2의 구조를 갖는 1개 이상의 반복 페놀계 단위와 하기 화학식 3의 구조를 갖는 1개 이상의 반복 비방향족 단위로 이루어진 공중합체를 포함할 수 있다:

화학식 2



화학식 3



페놀계 단위는 원자외선 영역에서 흡수하는 발색단뿐만 아니라 가교 부위를 제공한다. 히드록실기는 오르토 위치 또는 파라 위치에 있는 것이 바람직하고, 파라 위치인 것이 더 바람직하다. 다른 치환기들은 방향족이 아니고, 장파장 uv(예, 320 nm 내지 450 nm)에서 흡수를 일으키는 임의의 공액 구조를 포함하지 않으면, 방향족 고리상에 존재할 수도 있다. 페놀과 공액되는 $-N=N-$ 또는 $-C=C-$ 와 같은 치환기들은 배제한다. 방향족 고리의 치환기는 수소, 알킬, 알콕시, 에스테르, 니트로 또는 할로겐이 바람직하고, 이것의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, t-부틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 아세톡시 및 클로로이오, 수소, 니트로 또는 알킬이 더 바람직하다. 페놀은 주사슬에 직접 또는 연결기 X를 통해 결합될 수 있으며, 여기서 X는 CO_2 , SO_2 또는 O이고, CO_2 가 바람직하다. 공중합체는 단일 형태의 페놀계 단위, 또는 반사 방지 코팅물에 요구되는 특성에 따라 2 개 이상의 형태의 페놀 단위의 혼합물을 포함할 수 있다. 다른 치환기를 사용하여 특정 성질(예, 집착성, 용해도, 흡광도 및 필름 형성성)을 강화시킬 수 있다. 비방향족 단량체와 중합하기에 바람직한 페놀계 단량체는 히드록시스티렌, 히드록시페닐 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물이다.

비방향족 단위는 방향족기를 포함하지 않은 임의의 불포화 단위일 수 있다. 중합 반응에 유용한 공단량체의 구체에는 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 말레산 무수물, 아크릴로니트릴, 비닐 에테르 등이다. 비방향족 공단량체는 단독으로 또는 반사 방지 코팅물에 요구되는 특성에 따라 2종 이상의 비방향족 공단량체의 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 다른 치환기를 사용하여 특정 성질(예, 집착성, 용해도, 흡광도 및 필름 형성성)을 강화시킬 수 있다.

공중합체내 페놀계 단위/비방향족 단위의 비율은 반사 방지 코팅물에 요구되는 성질에 따라 변화시킬 수 있는데, 특히 히드록시스티렌 또는 이것의 유도체를 페놀계 단량체로서 사용하는 경우, 페놀계 단위는 약 35 몰% 내지 약 65 몰% 범위인 것이 바람직하고, 약 45 몰% 내지 약 55 몰%가 더 바람직하다.

193 nm에서 신규 조성물의 흡수 파라미터(k)는 타인 편광 반사법을 사용하여 측정한 값이 약 0.3 내지 약 0.7의 범위이고, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 0.65 범위이다. 굴절률(n)의 값은 약 1.25 내지 1.9의 범위이다. 193 nm에서 상기 조성물의 흡수 특성이 우수하기 때문에, 매우 얇은 반사 방지 필름(약 40 nm)이 사용될 수 있다. 이것은 포토레지스트 필름이 얇고, 반사 방지 필름용 에칭 마스크로서 역할을 해야 하는, 193 nm에 민감한 비방향족 포토레지스트를 사용하는 경우에 특히 유리하다. 반사 방지 코팅물의 필름 두께는 150 nm 이하인 것이 바람직하고, 90 nm 이하인 것이 더 바람직하다.

본 발명의 중합체는 당기술 분야에 공지된 임의의 표준 중합법(예, 자유 라디칼, 음이온성 또는 양이온성 공중합법)에 의해 제조될 수 있다. 용액 중합, 에멀전 중합, 필크 중합, 현탁 중합 등을 사용하여 중합체를 합성할 수 있다. 또한, 중합체는 캡(capped) 단량체로부터 합성될 수 있는데, 예를 들면 페놀계 단량체의 히드록실기를 중합 전에 아세톡시와 같은 기로 차단시킨 후, 중합체가 합성된 후에 캡핑기(capping group)를 가수분해함으로써 본 발명의 신규 조성물의 중합체를 얻는다. 공중합체는 다양한 구조(예, 블록, 블록, 그라프트 구조 등)를 가질 수 있다. 중합체의 무게 평균 분자량은 1,500 내지 약 50,000, 바람직하게는 4,000 내지 약 30,000, 더 바람직하게는 5,000 내지 약 20,000의 범위일 수 있다. 무게 평균 분자량이 1,500 이하이면, 반사 방지 코팅물 용도의 우수한 필름 형성성을 얻지 못하고, 무게 평균 분자량이 너무 높으면, 용해도, 저장 안정성 등과 같은 성질이 저하될 수 있다.

다양한 가교제가 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 산 존재하에서 중합체를 가교시킬 수 있는 임의의 적당한 가교제를 사용할 수 있다. 이러한 가교제의 예는 멜라민, 메틸올, 글리콜우릴, 히드록시 알킬 아미드, 에폭시 및 에폭시 아민 수지, 불화화된 이소시아네이트 및 디비닐 단량체이다. 멜라민(예, hexa메톡시메틸 멜라민), 글리콜우릴(예, 테트라키스(메톡시메틸)글리콜우릴) 및 방향족 메틸올(예, 2,6-비스히드록시메틸 p-크레졸)이 바람직하다.

본 발명의 열적 산 발생체는 90°C 이상 내지 250°C 이하의 온도로 가열되면 산을 발생하는 화합물이다. 산은 가교제와 함께 중합체를 가교시킨다. 열처리 후의 반사 방지 필름은 코팅 포토레지스트에 사용되는 용매에 불용성이고, 또한 포토레지스트를 이미지화하는 데 사용되는 알칼리 현상액에도 불용성이다. 바람직하게는, 열적 산 발생체는 90°C, 바람직하게는 150°C, 더 바람직하게는 190°C에서 활성화된다. 반사 방지 필름을 충분한 시간 동안 가열하여 코팅물을 가교시

킨다. 열적 산 발생체의 예는 니트로벤질 토실레이트(예, 2-니트로벤질 토실레이트, 2,4-디니트로벤질 토실레이트, 2,6-디니트로벤질 토실레이트, 4-니트로벤질 토실레이트), 니트로벤질 벤젠설포네이트(예, 2-트리플루오로메틸-6-니트로벤질 4-클로로벤젠설포네이트, 2-트리플루오로메틸-6-니트로벤질 4-니트로벤젠설포네이트), 페놀계 설포네이트 에스테르(예, 페닐 4-메톡시벤젠설포네이트)이다.

중합체가 용액 중에서 가교되는 경우, 유리 산 또한 사용될 수 있지만 열적 산 발생체가 유리산에 비해 더 바람직한데, 이것은 시간 경과에 따라 반사 방지 용액의 저장 안정성은 산 존재에 의해 영향을 받을 수 있기 때문이다. 반사 방지 필름이 기관상에서 가열되는 경우에만 열적 산 발생체가 활성화된다. 열적 산 발생체는 중합체를 효과적으로 가교시키는 데 바람직하지만, 가열된 중합체를 가교시키는 경우, 중합체 및 가교제를 포함하는 반사 방지 조성을 또한 사용할 수 있다.

본 발명의 조성물내 공중합체의 양은 조성물의 고형분에 대해 약 90 중량% 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 85 중량% 내지 약 70 중량%, 더 바람직하게는 약 80 중량% 내지 약 70 중량%로 변화시킬 수 있다. 본 발명의 조성물내 가교제의 양은 조성물의 고형분에 대해 5 중량% 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 15 중량% 내지 약 30 중량%로 변화시킬 수 있다. 본 발명의 조성물내 열적 산 발생체의 양은 조성물의 고형분에 대해 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 약 3 중량%, 더 바람직하게는 1 중량% 내지 약 2 중량%로 변화시킬 수 있다.

본 발명에 사용될 수 있는 전형적인 용매는 혼합물 형태 또는 단독으로 사용될 수 있고, 예를 들면 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 에틸 락테이트(EL), 2-헥산, 시클로헥산, 시클로헥산 및 γ -부티로락톤을 들 수 있으나, PGME, PGMEA 및 EL 또는 이들의 혼합물이 바람직하다. 일반적으로, 저독성, 우수한 코팅 및 용해도 특성을 갖는 용매가 바람직하다.

반사 방지 코팅 조성물들은 본 발명의 공중합체, 가교제 및 열적 산 발생체 및 적당한 용매 또는 용매의 혼합물을 포함한다. 코팅 성능을 증가시키기 위해 기타 성분(예, 단량체성 염료, 저급 알콜, 표면 균열제, 접착 촉진제, 소포제 등)을 첨가할 수 있다. 성능에 부정적인 영향을 주지 않는다면, 다른 중합체(예, 노볼락, 폴리히드록시스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리아크릴레이트)를 조성물에 첨가할 수 있다. 상기 중합체의 양은 조성물의 총 고형분의 50 중량% 미만으로 유지하는 것이 바람직하고, 20 중량% 미만인 것이 더 바람직하며, 10 중량% 미만인 것이 보다 더 바람직하다.

반사 방지 필름을 기판 상부에 코팅하여 건조 예정을 하기 때문에, 필름은 급속 이온 농도가 충분히 낮고, 반도체 장비의 특성에 불리한 영향을 주지 않을 정도로 충분한 순도를 갖도록 구성한다. 중합체 용액을 이온 교환 칼럼 통과, 여과 및 추출 과정과 같은 처리를 하여 급속 이온의 농도를 감소시키고 입자를 감소시킬 수 있다.

당기술 분야의 당업자에게 공지된 기술(예, 침지, 스핀 코팅 또는 분무)을 사용하여 반사 방지 코팅 조성물들을 기관상에 코팅한다. 반사 방지 코팅물의 필름 두께는 약 20 nm 내지 200 nm 범위이다. 당기술 분야에 공지된 바와 같이, 최적의 필름 두께는 포토레지스트에서 정류파가 관찰되지 않는 곳으로 결정한다. 이 신규 조성물의 경우, 필름의 흡수 및 굴절률 특성이 우수하기 때문에 매우 얇은 코팅물을 사용할 수 있다는 것을 우연히 발견하였다. 코팅물을 핫플레이트 또는 대류 오븐상에서 충분한 시간 동안 더 가열하여 임의의 잔류 용매를 제거하고 가교를 유도하므로써, 반사 방지 코팅물을 불용화시켜 반사 방지 코팅물과 포토레지스트 중 사이의 상호 혼합을 막는다.

포토레지스트는 반도체 업계에 사용되는 형태들 중 임의의 것일 수 있는데, 단 포토레지스트내 광활성 화합물 및 반사 방지 코팅물이 이미지 공정에 사용되는 노출 과정을 흡수해야 한다.

네가티브 작업성 및 포지티브 작업성의 2가지 형태의 포토레지스트 조성물이 있다. 네가티브 작업성 포토레지스트 조성물을 방사선에 이미지 방식으로 노출시키면, 방사선에 노출된 레지스트 조성물의 영역은 현상액에 덜 용해되는(예, 가교 반응이 일어남) 반면, 포토레지스트 코팅물의 비노출 영역은 이 용액에 비교적 잘 녹는다. 따라서, 노출된 네가티브 작업성 레지스트를 현상액으로 처리하면, 포토레지스트 코팅물의 비노출 영역이 제거되어 코팅물내 네가티브 이미지를 생성함으로써, 포토레지스트가 증착된 하부 기판면의 소정 부분을 드러내게 된다.

다른 한편, 포지티브 작업성 포토레지스트 조성물을 방사선에 이미지 방식으로 노출시키면, 방사선에 노출된 포토레지스트 조성물의 영역은 현상액에 잘 녹는(예, 가리움감 반응이 일어남) 반면, 노출되지 않은 영역은 현상액에 비교적 불용성이다. 따라서, 노출된 포지티브 작업성 포토레지스트를 현상액으로 처리하면, 코팅물의 노출 영역이 제거되어 포토레지스트 코팅내 포지티브 이미지를 생성한다. 즉, 하부 기판면의 소정 부분이 드러나게 된다.

현재, 포지티브 작업성 포토레지스트 조성물은 네가티브 작업성 포토레지스트에 비해 선호되는데, 이것은 포지티브 작업성 포토레지스트 조성물이 풍상적으로 더 나은 분해 성능 및 패턴 이전 특성을 가지기 때문이다. 포토레지스트 분해 능은, 노출 및 현상 후에 고도의 이미지 가장자리 침에도를 가지면서 레지스트 조성물이 광마스크에서 기판으로 이전할 수 있는 가장 작은 형상으로 규정된다. 현재 많은 제조 응용 분야에서는, 약 1 μm 미만의 레지스트 분해능이 필요하다. 또한, 현상된 포토레지스트의 벽 측면도는 기판에 대해 거의 수직인 것이 거의 항상 바람직하다. 레지스트 코팅물의 현상 및 비현상 영역 사이의 이러한 경계는 마스크 이미지를 기판상으로 정확하게 패턴 이전시킨다. 이것은 소형화 경향이 장비의 일체 치수를 감소시키에 따라 더 중요하다.

또한, 단파장(약 130 nm 내지 약 250 nm)에 민감한 포토레지스트는 마이크로 미만의 기하 구조가 요구되는 곳에 사용될 수 있다. 비방향족 중합체, 광산 발생제, 임의로 용해도 억제제 및 용매를 포함하는 포토레지스트가 특히 바람직하다. 선행 기술에 공지되어 있는 193 nm에 민감한 포토레지스트는 본 명세서에 참고로 인용된 문헌[유럽 특허 제794458호, WO 제97/33198호 및 미국 특허 제5,585,219호]에 기술되어 있으나, 193 nm에 민감한 어떠한 포토레지스트도 본 발명의 반사 방지 조성물의 상부에 사용될 수 있다.

본 발명의 방법은 기판을 신규 반사 방지 코팅물로 코팅하는 단계, 및 핫플레이트 또는 대류 오븐에서 충분한 고온으로 충분한 시간동안 가열하여 코팅 용매를 제거하고 중합체를 충분한 정도로 가교시켜서 코팅물이 포토레지스트의 코팅 용액 또는 수성 알칼리 현탁액에 녹지 않게 하는 단계를 더 포함한다. 당기물 분야에 공지된 방법을 사용하여 가장자리 비드 제거를 위한 가장자리를 순결하는데 적용할 수 있다. 바람직한 온도 범위는 약 90°C 내지 약 250°C이다. 온도가 90°C 이하인 경우에 용매가 불충분하게 제거되거나 또는 가교량이 불충분하고, 250°C 이상의 온도에서는 조성물이 화학적으로 불안정하게 될 수 있다. 이후, 포토레지스트 필름을 반사 방지 코팅물 상부에 코팅하고 소성하여 포토레지스트 용매를 실질적으로 제거한다. 포토레지스트를 이미지 방식으로 노출시키고 수성 현탁액 중에서 현상하여 처리된 포토레지스트를 제거한다. 현상액은, 예를 들면 수산화테트라메틸암모늄을 포함하는 알칼리 수용액이 바람직하다. 임의의 가열 단계를 현상 과정 전 및 노출 과정 후에 반응 공정으로 도입할 수 있다. 포토레지스트를 코팅하여 이미지화하는 과정은 당기물 분야의 당업자에게 공지되어 있으며, 사용되는 특정 형태의 레지스트에 따라 최적화시킨다. 이후, 패턴화된 기판을 적당한 에칭 챔버에서 건조 에칭시켜 반사 방지 필름의 노출 부분을 제거하고, 잔류하는 포토레지스트는 에칭 마스크로서 작용할 수 있다.

반사 방지 코팅물과 포토레지스트 사이에 중간층을 두어서 상호 혼합을 막는데, 이것을 본 발명의 범주에 둔다. 중간층은 용매로부터 주형된 비활성 중합체로서, 중합체의 일례로는 폴리실론과 폴리이미드이다.

하기의 특정 실시예는 본 발명의 조성물을 제조 및 이용하는 방법을 상세히 기술할 것이다. 그러나, 이들 실시예는 어떠한 방법으로도 본 발명의 범주를 제한 또는 한정하고자 하는 것은 아니며, 본 발명을 실시하기 위해 패러다임으로 사용되는 반응 조건, 파라미터 또는 수치를 제공하는 것으로 파악해서는 안된다.

실시예

실시예 1

본 발명의 반사 방지 코팅물의 상부에 코팅하기 위해 사용하는 포토레지스트를, 메탈로닉 박른 메타크릴레이트와 2-메틸아다만틸 메타크릴레이트의 공중합체 3.311 g, 디페닐아이오도늄 노나플루오로-1-부탄설폰에이트 0.1361 g, 피페리딘 에탄올 0.00265 g 및 에틸 락타이트 20 g과 함께 배합하였다. 상기 용액을 0.45 μm 및 0.2 μm 여과기를 통해 여과하였다. 포토레지스트 용액을 500 nm 두께로 코팅하여 115°C에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110°C에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 wt%의 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 주사 전자 현미경(SEM) 하에서 관찰시, 라인 및 공간 패턴은 수용하기 어려운 경류파를 보여 주었다.

실시예 2(비교예)

풀리(4-히드록시스티렌) 1.0 g, 테트라키스(메톡시메틸)글리콜우릴 [Powder Ink(등록 상표명), 미국 뉴저지주 웨스트 패터슨 소재의 사이텍(Cytec) 인터스트리츠의 제품] 0.299 g, p-니트로벤질 토실레이트 0.013 g을 에틸 락타이트 49.0 g에 용해시킴으로써 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 상기 용액을 0.45 μm 및 0.2 μm 여과기를 통해 여과하였다. 반사 방지 코팅 조성물로 코팅한 실리콘 웨이퍼를 220°C에서 60초 동안 소성하여 얻은 반사 방지 코팅물의 n(굴절률) 및 k(흡수 파라미터)를 J.A. Woollam(등록 상표명) VASE 스펙트럼 타원 편광 반사 측정기로 185 nm 내지 1000 nm 범위에서 타원 편광 반사법에 의해 분석하였다. 450 nm 파장에서 6개의 입사각(55~80°사이에서 5°간격) 하에서 데이터를 수집한 결과, 2500 개 이상의 개별 타원 편광 반사를 측정하였다. 모든 측정은 역학 평균을 사용하였다. 역학 평균은 펄스 출력이 매우 감소되는 DUV 범위에 유용하다.

초기에, 필름을 순수한 유진체(즉, 투명)라고 가정하고, > 400 nm 파장 범위에서 필름을 분석하였다. 이러한 분석 결과는 미지의 필름 두께뿐만 아니라, 장파장 범위에 대한 굴절률 n의 실비율을 기술하는 한조의 Cauchy 계수를 결정한다. 이후, 초기 분석에서 알게 된 필름 두께로 데이터를 각 파장에서 분석한 결과, 각 필름에 대한 한 조의 분산 커브 n(굴절률) 및 k(흡수 파라미터)에 도달하게 되었다. 이 방법을 사용하여 각 필름을 분석하였다. 굴절률은 1.73인 것으로 나타났고, 흡수 파라미터는 0.9013이었다.

실시예 1의 포토레지스트를 사용하여 반사 방지 코팅 배합물의 성능을 평가하였다. 본 실시예의 반사 방지 코팅 배합물로 약 40 nm 두께의 필름을 기소 웨이퍼상에 코팅하여 200°C로 60초 동안 소성하였다. 이후, 실시예 1의 포토레지스트 용액을 500 nm 두께로 코팅하여 115°C에서 소성하였다. 이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110°C에서 60초 동안 소성하고, 2.38 wt% 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 포토레지스트 이미지에서 경류파가 관찰되었다.

실시예 3

풀리(4-히드록시스티렌-co-메틸 메타크릴레이트(52:48)) 6 g, 2,6-비스히드록시메틸 p-크레졸 1.8 g 및 p-톨루엔 설폰산 1수화물 0.078 g을 에틸 락타이트와 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트의 1:1 혼합 용매에 용해시킴으로써 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 상기 용액을 0.45 μm 및 0.2 μm 여과기를 통해 여과하였다. 실시예 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 코팅물의 n(굴절률) 및 k(흡수 파라미터)를 얻었다. 굴절률은 1.466으로 나타났고,

흡수 파라미터는 0.576이었다. 200℃에서 60초 동안 소성하여 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGME A)에 60초 동안 담궈 두는 경우, 반사 방지 코팅물의 필름 두께 손실량은 1.8% 미만인 것으로 나타났다. 실시예 1의 포토레지스트를 사용하여 반사 방지 코팅 배합물의 성능을 평가하였다. 본 실시예의 반사 방지 코팅 배합물로 기소 웨이퍼 상에 약 40 nm 두께의 필름을 코팅하고, 200℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110℃에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 wt% 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 주사 전자 현미경하에서 관찰시, 라인 및 공간 패턴은 정류과가 보이지 않았는데, 이것은 막대 반사 방지 코팅물의 효과를 나타낸다.

실시예 4

폴리(4-히드록시스티렌-co-메틸 메타크릴레이트(52:48)) 3 g, 2,6-비스히드록시메틸 p-크레졸 0.9 g 및 p-클로로벤젠 설푼산 1수화물 0.0039 g을 에틸 락테이트 27 g에 용해시킴으로써 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 상기 용액을 0.45 μm 및 0.2 μm 여과기를 통해 여과하였다. 실시예 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 코팅물의 n(굴절률) 및 k(흡수 파라미터)를 얻었다. 굴절률은 1.466으로 나타났고, 흡수 파라미터는 0.576이었다. 200℃에서 60초 동안 소성하여 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)에 60초 동안 담궈 두는 경우, 반사 방지 코팅물의 필름 두께 손실량은 0% 인 것으로 나타났다. 실시예 1의 포토레지스트를 사용하여 반사 방지 코팅 배합물의 성능을 평가하였다. 본 실시예의 반사 방지 코팅 배합물로 기소 웨이퍼상에 약 40 nm 두께의 필름을 코팅하고, 200℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 실시예 1의 포토레지스트 용액을 500 nm 두께로 코팅하여 115℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110℃에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 wt% 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 주사 전자 현미경하에서 관찰시, 라인 및 공간 패턴은 정류과를 보이지 않았는데, 이것은 막대 반사 방지 코팅물의 효과를 나타낸다.

실시예 5

폴리(4-히드록시스티렌-co-메틸 메타크릴레이트(52:48)) 3 g, 2,6-비스히드록시메틸 p-크레졸 0.9 g 및 p-니트로벤젠 토실레이트 0.0039 g을 에틸 락테이트 27 g에 용해시킴으로써 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 상기 용액을 0.45 μm 및 0.2 μm 여과기를 통해 여과하였다. 실시예 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 코팅물의 n(굴절률) 및 k(흡수 파라미터)를 얻었다. 굴절률은 1.466으로 나타났고, 흡수 파라미터는 0.576이었다. 200℃에서 60초 동안 소성하여 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)에 60초 동안 담궈 두는 경우, 반사 방지 코팅물의 필름 두께 손실량은 0% 인 것으로 나타났다. 실시예 1의 포토레지스트를 사용하여 반사 방지 코팅 배합물의 성능을 평가하였다. 본 실시예의 반사 방지 코팅 배합물로 기소 웨이퍼상에 약 40 nm 두께의 필름을 코팅하고, 200℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 실시예 1의 포토레지스트 용액을 500 nm 두께로 코팅하여 115℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110℃에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 wt% 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 주사 전자 현미경하에서 관찰시, 라인 및 공간 패턴은 정류과를 보이지 않았는데, 이것은 막대 반사 방지 코팅물의 효과를 나타낸다.

실시예 6

폴리(4-히드록시스티렌-co-메틸 메타크릴레이트(52:48)) 3 g, 사이멜(Cymel, 등록 상표명) 324(미국 뉴저지주 웨스트 패터슨 소재의 사이텍 인터스트리즈의 제품) 0.9 g 및 p-니트로벤젠 토실레이트 0.0195 g을 에틸락테이트 27 g에 용해시킴으로써 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 실시예 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 코팅물의 n(굴절률) 및 k(흡수 파라미터)를 얻었다. 굴절률은 1.466으로 나타났고, 흡수 파라미터는 0.576이었다. 200℃에서 60초 동안 소성하여 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)에 60초 동안 담궈 두는 경우, 반사 방지 코팅물의

필름 두께 손실량은 0% 인 것으로 나타났다. 실시예 1의 포토레지스트를 사용하여 반사 방지 코팅 배합물의 성능을 평가하였다. 본 실시예의 반사 방지 코팅 배합물로 금속 웨이퍼상에 약 40 nm 두께의 필름을 코팅하여 200°C에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 실시예 1의 포토레지스트 용액을 500 nm 두께로 코팅하여 115°C에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110°C에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 wt% 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 주사 전자 현미경하에서 관찰시, 라인 및 공간 패턴은 정류파를 보이지 않았는데, 이것은 바닥 반사 방지 코팅물의 효과를 나타낸다.

실시예 7

폴리(4-히드록시스티렌-co-메틸 메타크릴레이트(52:48)) 0.75 g, 사이멜(등록 상표명) 324(미국 뉴저지주 웨스트 패터슨 소재의 사이텍 인더스트리즈의 제품) 0.112 g 및 2,6-비스(히드록시메틸 p-클레놀) 0.112 g 및 p-니트로벤질 토실레이트 0.0097 g을 에틸 락테이트 36.25 g에 용해시킴으로써 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 실시예 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 코팅물의 n(굴절률) 및 k(흡수 파라미터)를 얻었다. 굴절률은 1.452로 나타났고, 흡수 파라미터는 0.555이었다. 200°C에서 60초 동안 소성하여 프로필렌 클리롤 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)에 60초 동안 담궈 두는 경우, 반사 방지 코팅물의 필름 두께 손실량은 0% 인 것으로 나타났다. 실시예 1의 포토레지스트를 사용하여 반사 방지 코팅 배합물의 성능을 평가하였다. 본 실시예의 반사 방지 코팅 배합물로 금속 웨이퍼상에 약 40 nm 두께의 필름을 코팅하여 200°C에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 실시예 1의 포토레지스트 용액을 500 nm 두께로 코팅하여 115°C에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110°C에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 wt% 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 주사 전자 현미경하에서 관찰시, 라인 및 공간 패턴은 정류파를 보이지 않았는데, 이것은 바닥 반사 방지 코팅물의 효과를 나타낸다.

실시예 8

폴리(4-히드록시스티렌-co-메틸 메타크릴레이트(52:48)) 0.75 g, 사이멜(등록 상표명) 324(미국 뉴저지주 웨스트 패터슨 소재의 사이텍 인더스트리즈의 제품) 0.224 g, 테트라키스(메톡시메틸)글리콜윌[파우더링크(등록 상표명), 미국 뉴저지주 웨스트 패터슨 소재의 사이텍 인더스트리즈의 제품] 및 p-니트로벤질 토실레이트 0.0097 g을 에틸 락테이트 36.25 g에 용해시킴으로써 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 상기 용액을 0.45 μm 및 0.2 μm 의 여과기를 통해 여과하였다. 실시예 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 코팅물의 n(굴절률) 및 k(흡수 파라미터)를 얻었다. 굴절률은 1.442로 나타났고, 흡수 파라미터는 0.532이었다. 200°C에서 60초 동안 소성하여 프로필렌 클리롤 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)에 60초 동안 담궈 두는 경우, 반사 방지 코팅물의 필름 두께 손실량은 0% 인 것으로 나타났다. 실시예 1의 포토레지스트를 사용하여 반사 방지 코팅 배합물의 성능을 평가하였다. 본 실시예의 반사 방지 코팅 배합물로 금속 웨이퍼상에 약 40 nm 두께의 필름을 코팅하여 200°C에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 실시예 1의 포토레지스트 용액을 500 nm 두께로 코팅하여 115°C에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110°C에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 wt% 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 주사 전자 현미경하에서 관찰시, 라인 및 공간 패턴은 정류파를 보이지 않았는데, 이것은 바닥 반사 방지 코팅물의 효과를 나타낸다.

실시예 9

폴리(4-히드록시스티렌-co-메틸 메타크릴레이트(52:48)) 0.75 g, 헥사메톡시메틸 셀라린 0.13 g 및 p-니트로벤질 토실레이트 0.0097 g을 에틸 락테이트 36.25 g에 용해시킴으로써 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 상기 용액을 0.45 μm 및 0.2 μm 의 여과기를 통해 여과하였다. 실시예 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 코팅물의 n(굴절률) 및 k(흡수 파라미터)를 얻었다. 굴절률은 1.445로 나타났고, 흡수 파라미터는 0.545이었다. 200°C에서 60초 동안 소성

하여 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)에 60초 동안 담귀 두는 경우, 반사 방지 코팅물의 필름 두께 손실량은 0%인 것으로 나타났다. 실시예 1의 포토레지스트를 사용하여 반사 방지 코팅 배합물의 성능을 평가하였다. 본 실시예의 반사 방지 코팅 배합물로 규소 웨이퍼상에 약 40 nm 두께의 필름을 코팅하여 200℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 실시예 1의 포토레지스트 용액을 500 nm 두께로 코팅하여 115℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110℃에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 wt% 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 주사 전자 현미경하에서 관찰 시, 라인 및 공간 패턴은 정류파를 보이지 않았는데, 이것은 막대 반사 방지 코팅물의 효과를 나타낸다.

실시예 10

폴리(4-히드록시스티렌-co-메틸 메타크릴레이트(52:48)) 0.75 g, 핵사메톡시메틸 셀라린 0.224 g 및 p-니트로벤질 토실레이트 0.0195 g을 에틸 락테이트 36.25 g에 용해시킴으로써 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 상기 용액을 0.45 μm 및 0.2 μm 여과기를 통해 여과하였다. 실시예 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 코팅물의 n(굴절률) 및 k(흡수 파라미터)를 얻었다. 굴절률은 1.455로 나타났고, 흡수 파라미터는 0.536이었다. 200℃에서 60초 동안 소성하여 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)에 60초 동안 담귀 두는 경우, 반사 방지 코팅물의 필름 두께 손실량은 0%인 것으로 나타났다. 실시예 1의 포토레지스트를 사용하여 반사 방지 코팅 배합물의 성능을 평가하였다. 본 실시예의 반사 방지 코팅 배합물로 규소 웨이퍼상에 약 40 nm 두께의 필름을 코팅하여 200℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 실시예 1의 포토레지스트 용액을 500 nm 두께로 코팅하여 115℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110℃에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 wt% 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 주사 전자 현미경하에서 관찰 시, 라인 및 공간 패턴은 정류파를 보이지 않았는데, 이것은 막대 반사 방지 코팅물의 효과를 나타낸다.

실시예 11

폴리(4-히드록시스티렌-co-메틸 메타크릴레이트(52:48)) 0.75 g, 테트라키스(메톡시메틸)글리콜우릴[파우더링크(등록 상표명), 미국 뉴저지주 웨스트 패터슨 소재의 사이텍 인터스트리츠의 제품] 0.32 g, p-니트로벤질 토실레이트 0.0214 g을 에틸 락테이트 36.40 g에 용해시킴으로써 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 상기 용액을 0.45 μm 및 0.2 μm 여과기를 통해 여과하였다. 실시예 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 코팅물의 n(굴절률) 및 k(흡수 파라미터)를 얻었다. 굴절률은 1.456으로 나타났고, 흡수 파라미터는 0.542이었다. 200℃에서 60초 동안 소성하여 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)에 60초 동안 담귀 두는 경우, 반사 방지 코팅물의 필름 두께 손실량은 0%인 것으로 나타났다. 실시예 1의 포토레지스트를 사용하여 반사 방지 코팅 배합물의 성능을 평가하였다. 본 실시예의 반사 방지 코팅 배합물로 규소 웨이퍼상에 약 40 nm 두께의 필름을 코팅하여 200℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 실시예 1의 포토레지스트 용액을 500 nm 두께로 코팅하여 115℃에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110℃에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 wt% 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 주사 전자 현미경하에서 관찰 시, 라인 및 공간 패턴은 정류파를 보이지 않았는데, 이것은 막대 반사 방지 코팅물의 효과를 나타낸다.

실시예 12

2-히드록시페닐 메타크릴레이트 35.6 g(0.2 mol), 메틸 메타크릴레이트 5.01(0.05 mol)을 무수 테트라하이드로퓨란 60.92 g에 용해시키고, 이 용액에 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴(AIBN)) 4.06 g을 첨가하였다. 내용물을 70℃로 질소 분위기하에서 5시간 동안 교반하였다. 이 점성 용액을 이소프로판올에 붓고, 침전물을 세척하고 이소프로판올에서 2회 이상 재침전하였다. 그리하여, 중합체 40 g을 분리하여 진공하에서 건조시켰다.

실시예 13

실시에 12에서 제조한 폴리(2-히드록시페닐 메타크릴레이트-co-메틸 메타크릴레이트) 1.0 g 및 테트라키스(메톡시메틸)글리콜우릴[파우더링크(등록 상표명)], 미국 뉴저지주 웨스트 페터슨 소재의 사이텍 인더스트리즈의 제품] 0.32 g 및 p-니트로벤질 토실레이트 0.013 g을 에틸 락테이트 49.0 g에 용해시킴으로써 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 상기 용액을 0.45 μm 및 0.2 μm 여과기를 통해 여과하였다. 실시예 2에 기술된 바와 같이, 반사 방지 코팅물의 n(굴절률) 및 k(흡수 파라미터)를 얻었다. 굴절률은 1.806으로 나타났고, 흡수 파라미터는 0.58이었다. 200°C에서 60초 동안 소성하여 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)에 60초 동안 담궈 두는 경우, 반사 방지 코팅물의 필름 두께 손실률은 0%인 것으로 나타났다. 실시예 1의 포토레지스트를 사용하여 반사 방지 코팅 배합물의 성능을 평가하였다. 본 실시예의 반사 방지 코팅 배합물로 금속 웨이퍼상에 약 40 nm 두께의 필름을 코팅하여 200°C에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 실시예 1의 포토레지스트 용액을 500 nm 두께로 코팅하여 115°C에서 60초 동안 소성하였다. 이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110°C에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 wt% 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 주사 전자 현미경하에서 관찰시, 라인 및 공간 패턴은 정류파를 보이지 않았는데, 이것은 바닥 반사 방지 코팅물의 효과를 나타낸다.

실시에 14

o-히드록시페닐 메타크릴레이트 53.4 g(0.3 mol)을 무수 테트라히드로퓨란 80.1 g에 용해시키고, 이 용액에 2,2'-아지비스(이소부티로니트릴(AIBN)) 5.34 g을 첨가하였다. 내용물을 70°C에 절소 분위기하에서 5시간 동안 교반하였다. 상기 절소 용액을 이소프로판올에 붓고, 침전물을 세척하고 이소프로판올에서 2회 이상 재침전하였다. 그리하여, 중합체 40 g을 분리하여 진공하에서 건조시켰다.

실시에 15

실시에 14에서 제조한 폴리(2-히드록시페닐 메타크릴레이트) 1.0 g 및 테트라키스(메톡시메틸)글리콜우릴[파우더링크(등록 상표명)], 미국 뉴저지주 웨스트 페터슨 소재의 사이텍 인더스트리즈의 제품] 0.294 g 및 p-니트로벤질 토실레이트 0.013 g을 에틸 락테이트 49 g에 용해시킴으로써 반사 방지 코팅 조성물을 제조하였다. 상기 용액을 0.45 μm 및 0.2 μm 여과기를 통해 여과하였다. 반사 방지 조성물로 코팅한 금속 웨이퍼를 220°C 온도에서 60초 동안 소성하여 다린 편광 반사 측정기로 193 nm에서 n 및 k 값을 측정함으로써 반사 방지 코팅물의 n(굴절률) 및 k(흡수 파라미터)를 얻었다. 굴절률은 1.8087로 나타났고, 흡수 파라미터는 0.652이었다. 본 실시예의 반사 방지 코팅 배합물로 금속 웨이퍼상에 약 40 nm 두께의 필름을 코팅하였다. 이후, 실시예 1의 포토레지스트 용액을 500 nm 두께로 코팅하여 115°C에서 소성하였다. 이후, 193 nm 노출 도구를 사용하여 상기 웨이퍼를 이미지 방식으로 노출시켰다. 노출된 웨이퍼를 110°C에서 60초 동안 소성한 후, 2.38 wt% 수산화테트라메틸암모늄 수용액을 사용하여 60초 동안 현상하였다. 주사 전자 현미경하에서 관찰시, 라인 및 공간 패턴은 정류파를 보이지 않았는데, 이것은 바닥 반사 방지 코팅물의 효과를 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1의 구조를 갖는 중합체, 가교제, 열적 산 발생제 및 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는, 포토레지스트용 반사 방지 코팅물의 형성에 유용한 조성물:

화학식 1



상기 식 중,

X는 CO₂, O 또는 SO₂ 이고, n=0 또는 1이며, x는 정수이고, y는 0 또는 정수(단, n=0이면, y는 정수임)이며,

R은 수소, 할로젠, 니트로, 알킬(C₁ - C₄), 알콕시(C₁ - C₄) 또는 에스테르(C₁ - C₄)이고, m=1~4이며,

R₁ 내지 R₇은 독립적으로 수소, 할로젠, 알킬(C₁ - C₄), 알리시클릭기, 알콕시(C₁ - C₄), 에스테르(C₁ - C₄), CO₂ (알킬)OH, CO₂ (알킬)COCH₂COCH₃이며, 또한 R₇과 R₆은 함께 포화 고리 또는 무수물을 형성한다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 중합체는 하기 화학식 2의 구조를 갖는 1개 이상의 반복 패놀계 단위 및 하기 화학식 3의 구조를 갖는 1개 이상의 반복 비방향족 단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물:

화학식 2



화학식 3



상기 식들 중,

X는 CO₂, O 또는 SO₂ 이고, n=0 또는 1이며,

R은 수소, 할로젠, 니트로, 알킬(C₁ - C₄), 알콕시(C₁ - C₄) 또는 에스테르(C₁ - C₄)이고, m=1~4이며,

R₁ 내지 R₇은 독립적으로 수소, 할로젠, 알킬(C₁ - C₄), 알리시클릭기, 알콕시(C₁ - C₄), 에스테르(C₁ - C₄), CO₂ (알킬)OH, CO₂ (알킬)COCH₂COCH₃이며, 또한 R₇과 R₆은 함께 포화 고리 또는 무수물을 형성한다.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 반사 방지 코팅물의 흡수 파라미터(k)는 포토레지스가 민감한 파장에서 0.3 내지 0.7인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 비방향족 단위는 공중합체의 약 35 몰% 이상을 구성하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 가교제는 멜라민, 메틸올, 글리콜우릴, 히드록시 알킬 아미드, 에폭시 및 에폭시 아민 수지, 블록화된 이소시아네이트 및 다비닐 단량체들 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 열적 산 발생제는 니트로벤질 토실레이트, 니트로벤질 벤켈설포네이트 및 케틀게 설포네이트 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 열적 산 발생제는 90℃ 이상에서 활성화되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 열적 산 발생제는 약 150℃ 이상에서 활성화되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 열적 산 발생제는 약 190℃ 이상에서 활성화되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 용매는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸 락테이트, 2-헵타논, 시클로헥산, 시클로헥산 및 γ-부티로락톤 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 중합체는 폴리(히드록시스티렌-메틸 메타크릴레이트), 폴리(히드록시페닐 메타크릴레이트-메틸 메타크릴레이트), 폴리(히드록시페닐 메타크릴레이트) 또는 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12.

제1항에 있어서, 상기 포토레지스트는 130 nm 내지 220 nm 사이의 파장에 민감한 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13.

제1항에 있어서, 상기 포토레지스트는 비방향족 중합체, 광활성 화합물 및 포토레지스트 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 조성물은 폴리히드록시스티렌, 노볼락, 폴리아릴레이트 및 폴리메틸메타크릴레이트 중에서 선택되는 다른 중합체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15.

제14항에 있어서, 상기 다른 중합체의 양은 총 고형분의 50 중량% 미만인 것을 특징을 하는 조성물.

청구항 16.

제1항에 있어서, 상기 조성물은 균염제, 염료 및 집착 촉진제 중에서 선택되는 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17.

제1항에 의한 한 층의 반사 방지 코팅 조성물과, 그 위에 비방향족 중합제, 광활성 화합물 및 포토레지스트 용매를 포함하는 포토레지스트 코팅물을 갖는 기판을 포함하는 것을 특징으로 하는 제품.

청구항 18.

하기 (a) 내지 (e) 단계를 포함하는 이미지 형성 방법:

- (a) 기판을 제1항에 의한 반사 방지 코팅 조성물로 코팅하여 소성하는 단계,
- (b) 포토레지스트 필름을 상기 반사 방지 코팅물의 상부에 코팅하여 소성하는 단계,
- (c) 이미지 방식으로 상기 포토레지스트를 노출시키는 단계,
- (f) 포토레지스트에 이미지를 현상시키는 단계,
- (e) 임의로, 노출 단계 후에 상기 기판을 소성하는 단계.

청구항 19.

제18항에 있어서, 상기 포토레지스트를 130 nm 내지 220 nm 사이의 파장에서 이미지 방식으로 노출시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.

제18항에 있어서, 상기 포토레지스트는 비방향족 중합제, 광활성 화합물 및 포토레지스트 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21.

제18항에 있어서, 상기 반사 방지 코팅물을 90℃ 이상의 온도에서 소성하는 것을 특징으로 하는 방법.